

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 640 655 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94112738.3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 69/00, C08K 5/51,**  
**/(C08L69/00,25:02,51:04,27:12,**  
**85:02)**

(22) Anmeldetag: **16.08.94**

(30) Priorität: **26.08.93 DE 4328656**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.03.95 Patentblatt 95/09**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT NL**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

**D-51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder: **Eckel, Thomas, Dr.**

**Pfauenstrasse 51**

**D-41540 Dormagen (DE)**

Erfinder: **Wittmann, Dieter, Dr.**

**Wolfskaul 4**

**D-51061 Köln (DE)**

Erfinder: **Öller, Manfred, Dr.**

**Ringofenweg 60**

**D-47809 Krefeld (DE)**

Erfinder: **Alberts, Heinrich, Dr.**

**Schulstrasse 1a**

**D-51519 Odenthal (DE)**

(54) **Flammwidrige, spannungsrisssbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen.**

(57) Flammwidrig, thermoplastische Formmassen enthaltend

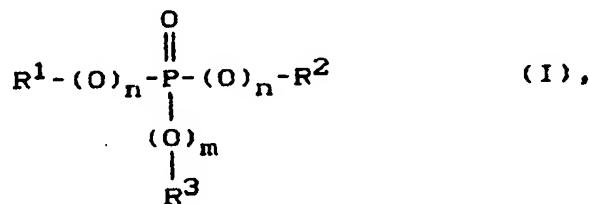
A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,

B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats

C) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Propfpolymerisats,

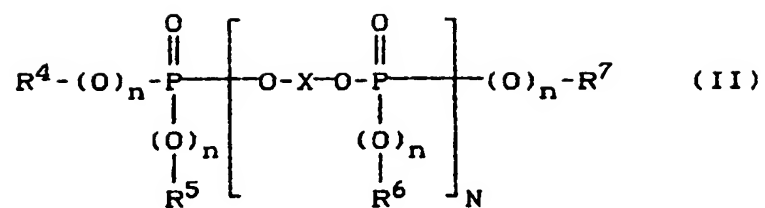
D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus

D.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



D.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf D), einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)

EP 0 640 655 A2



E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000  $\mu\text{m}$ , einer Dichte von 1,2 bis 2,3  $\text{g}/\text{m}^3$  und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen, die durch eine Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung in der Spannungsrißbeständigkeit wesentlich verbessert sind.

EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658) beschreibt flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Pfcopolpolymer, Monophosphaten und einer speziellen Polyte-  
 5 trafluorethylen-Formulierung. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, allerdings können Defizite bei der Spannungsrißbeständigkeit auftreten.

In US-P 5 030 675 werden flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Polymerisat, Polyalkylenterephthalat sowie Monophosphaten und fluorierten Polyolefinen als  
 10 Flammenschutzadditive beschrieben. Der guten Spannungsrißbeständigkeit stehen als Nachteile Defizite bei der Kerbschlagzähigkeit sowie ungenügende Thermostabilität bei hoher thermischer Belastung wie z.B. dem Verarbeitungsprozess gegenüber.

Diphosphate sind als Flammenschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie  
 15 Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flamm-schutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte Spannungsrißbeständigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats in Verbindung mit Polyalkylenterephthalaten zu Polycarbonat-Formmassen.

In EP-A 0 363 608 (= US-P 5 204 394) werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfcopolpolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammenschutzadditive  
 20 beschrieben. In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfcopolpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und Monophosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist das Niveau der Spannungsrißbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen mit ausgezeichneter Spannungsrißbeständigkeit herstellen lassen, wenn eine Additiv-Kombination aus einer  
 25 Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung zugesetzt wird. Eine besonders hohe Spannungsrißbeständigkeit wird erreicht, wenn das Gewichtsverhältnis von Monophosphorverbindung zu oligomerer Phosphorverbindung im Bereich 90:10 bis 10:90 liegt. Diese Formmassen eignen sich insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Formteile (Datentechnik-Gehäuseteile), wo hohe Verarbeitungstempera-  
 30 turen und - Drücke zu einer erheblichen Belastung des eingesetzten Materials führen.

Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus

A) 40 bis 98 Gew.-Teilen, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-  
 35 Teilen eines aromatischen Polycarbonats,

B) 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile, eines Vinyl-Copolymerisats aus

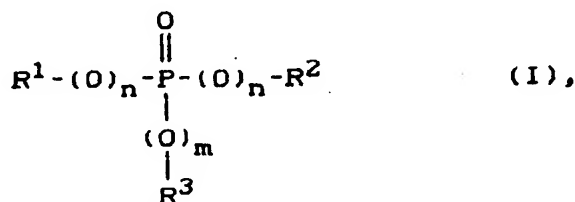
B.1) 50 bis 98, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylaten, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylaten oder Mischungen daraus und

B.2) 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylaten, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylaten, Maleinsäureanhydrid, N-substituierten Maleinimiden und Mi-  
 40 schungen daraus,

C) 0,5 bis 40 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-Teilen eines Pfcopolpolymerisats,

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen einer Mischung aus

45 D.1) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, (bezogen auf die Gesamtmenge D) einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



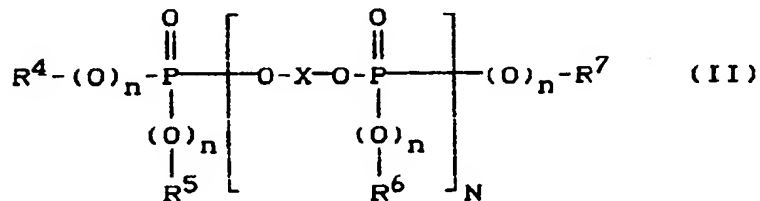
worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten und

D.2) 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge D) einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)



worin

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

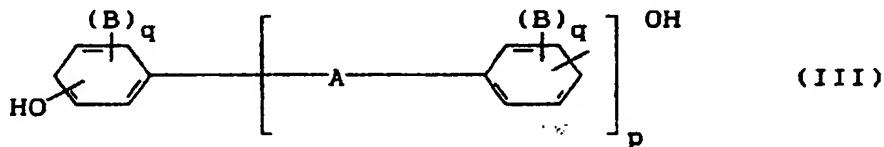
und

E) 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teilen eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 µm, einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm<sup>3</sup> und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

Die Summe aller Gewichtsteile A + B + C + D + E ergibt 100.

#### Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (III)



worin

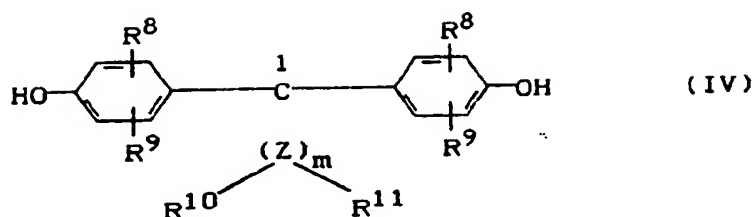
A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden, -S- oder -SO<sub>2</sub>-,

B Chlor, Brom

q 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (IV),



10

worin

$R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl, und  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Benzyl,

$m$  eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

$R^{10}$  und  $R^{11}$  für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl

und

Z Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (III) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (IV) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 (Le A 19 006) oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472.2 (Le A 23 654), wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (III) und/oder (IV).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte ( $\bar{M}_w$ , Gewichtsmittel, gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyester carbonate ersetzt werden.

55

Komponente B

Erfindungsgemäß einsetzbare Vinyl-Copolymerisate gemäß Komponente B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder kernsubstituierten Styrolen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat(B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Acrylnitril, Methacrylnitril, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituiertem Maleinimid (B.2).

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylate bzw. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylate sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester. Als besonders bevorzugter Methacrylsäureester wird Methylmethacrylat genannt.

Thermoplastische Copolymerisate mit einer Zusammensetzung gemäß Komponente B können bei der Pfropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente C als Nebenprodukte entstehen, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepfropft werden. Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an Copolymerisat B bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation nicht mit ein.

Die Copolymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Die thermoplastischen Copolymerisate B enthalten 50 bis 98, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teile B.1 und 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teile B.2.

Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $M_w$  - (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die durch eine kontinuierliche Masse- oder Lösungsmittelpolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt zwischen 5 und 25 Gew.-%.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel  $M_n$ ) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25 °C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

Anstelle von Styrol können die Vinylcopolymerisate B auch kernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol, und andere substituierte Styrole wie  $\alpha$ -Methylstyrol enthalten.

Komponente C

Die Pfropfpolymerisate C) umfassen z.B. Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393 - 406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C) sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C) umfassen Pfropfpolymerisate aus:

C.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80, Gew.-Teile, einer Mischung aus

C.1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C) sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate C) sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate C) sind Pffropfpolymerisate, die durch Pffropfreaktion von I. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40, Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, mindestens eines (Meth-)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35, Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth-)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf

II. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pffropfgrundlage erhältlich sind,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pffropfgrundlage II mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pffropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  des Pffropfpolymerisats c) 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,6  $\mu\text{m}$ , betragen.

(Meth-)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Pffropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pffropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pffropfpolymerisaten C) auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pffropfmonomeren in Gegenwart der Pffropfgrundlage gewonnen werden.

Der Pffropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pffropfmonomeren zur Pffropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate C) sind z.B. auch Pffropfpolymerisate aus (a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C), Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-20^{\circ}\text{C}$  als Pffropfgrundlage und

(b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf C), mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von a) entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur über  $25^{\circ}\text{C}$  hätten, als Pffropfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate C) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomere.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindung n, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Ppropfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage (a) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Ppropfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in den Offenlegungsschriften DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540 und DE 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Ppropfgrundlage (a) wird bei 25 °C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

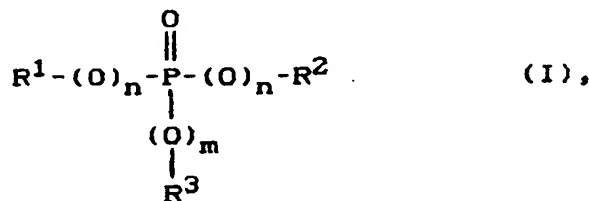
Die für die bevorzugte Ausführungsform der gemeinsamen Fällung mit dem Tetrafluorethylenpolymerisat E) zu verwendenden wäßrigen Dispersionen von Ppropfpolymerisat C) besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 25 bis 60, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

## 20 Komponente D

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammenschutzmittel eine Mischung aus einer Monophosphorverbindung D.1) und einer oligomeren Phosphorverbindung D.2). Komponente D.1) stellt eine Phosphorverbindung gemäß Formel (I) dar

25

30



35

in der Formel bedeuten

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils gegebenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,

m O oder 1 und

40

n O oder 1.

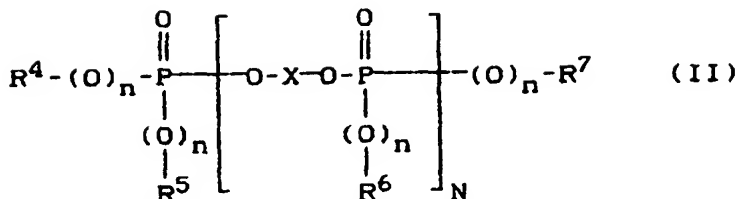
Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D.1) sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177). Bevorzugte Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Chlor und/oder Brom substituiertes Phenyl.

Bevorzugte Phosphorverbindungen D.1) (Formel (I)) umfassen beispielsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und Trikresylphosphinoxid.

Komponente D.2) stellt eine oligomere Phosphorverbindung der Formel (II) dar.

55





In der Formel bedeuten  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -Aralkyl, bevorzugt sind  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -Aralkyl. Die aromatischen Gruppen  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  können ihrerseits mit Halogen- oder Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (II) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z.B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder auch die chlorierten oder bromierten Derivate davon.

n in der Formel (II) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N kann Werte zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2 einnehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D.2) können auch Mischungen verschiedener oligomerer Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert zwischen 1 und 5, vorzugsweise 1 und 2.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammenschutzmittel eine Mischung aus D.1) und D.2). Die Mengenverhältnisse von D.1) und D.2) sind dabei so zu wählen, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% D.1) und 90 bis 10 Gew.-% D.2) (jeweils bezogen auf D)). Besonders günstige Eigenschaftsbedingungen ergeben sich im Vorzugsbereich von 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% D.1) und 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% D.2).

### 30 Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über  $-30^\circ\text{C}$ , in der Regel von über  $100^\circ\text{C}$ , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76, Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20  $\mu\text{m}$ . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E) eine Dichte von 1,2 bis 2,3  $\text{g/cm}^3$ . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl und Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 - 494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 - 1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 - 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71  $\text{kg/cm}^2$  und bei Temperaturen von 0 bis  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis  $100^\circ\text{C}$ . (Nähere Einzelheiten s. z.B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3  $\text{g/cm}^3$ , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1000  $\mu\text{m}$  liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugten fluorierten Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,08 bis 10  $\mu\text{m}$ , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9  $\text{g/cm}^3$  und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E) mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate C) eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000  $\mu\text{m}$  und Dichten von 2,0  $\text{g/cm}^3$  bis 2,3  $\text{g/cm}^3$ .

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C) und E) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Ppropfpolymerisates C) mit mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,05 bis 2  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,1 bis 0,6  $\mu\text{m}$ , mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates E) in Wasser mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,08 bis 10  $\mu\text{m}$ , vermischt; geeignete

Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Pfpolymerisate C) besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Pfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen nicht mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E) bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, insbesondere von 50 bis 100 °C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200 °C, bevorzugt 70 bis 100 °C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200 °C bis 330 °C in üblichen Aggregaten wie Innenknethern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente E) vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermitteln sowie Antistatika, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Fließmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel und/oder Antistatika nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 330 °C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente C eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20 °C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z.B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

## Beispiele

### Komponente A

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26 bis 1,28 gemessen in Methylchlorid bei 25 °C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

## Komponente B

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20 °C).

## Komponente C

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ ), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

## Komponente D

D.1) Triphenylphosphat (Disflamoll® TP der Firma Bayer AG)

D.2) m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyroxflex RDP der Firma Akzo)

## Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß C) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5  $\mu\text{m}$ . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4  $\mu\text{m}$ .

## Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C) vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95 °C wird die Mischung mit einer wässrigen Lösung von  $\text{MgSO}_4$  - (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100 °C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis E erfolgte auf einem 3-I-Innenknetter. Die Formkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260 °C hergestellt.

Das Spannungsrißverhalten wurde an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm, Massetemperatur 260 °C untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung 2,4 %) und bei Zimmertemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Testmedium beurteilt.

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Vergleichsbeispiele 1 und 8 mit der reinen Komponente D.2) bzw. D.1) deutlich geringere Spannungsrißbeständigkeiten besitzen als die erfindungsgemäßen Beispiele 2 bis 7.

Tabell

## Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

5

10

15

20

25

30

## Patentansprüche

## 1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

35

A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,

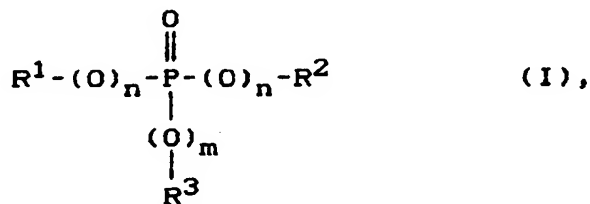
B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats

C) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats,

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus

D.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)

40



45

worin

50

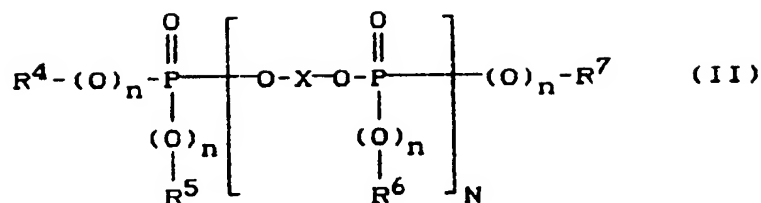
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten und

D.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf D), einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)

55



worin

$\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,  
 $n$  unabhängig voneinander 0 oder 1,  
 $N$  1 bis 5 und  
 $X$  einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

und

E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000  $\mu\text{m}$ , einer Dichte von 1,2 bis 2,3  $\text{g/cm}^3$  und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 50 bis 95 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats A.
3. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Pirofopolymerisate C) hergestellt durch Copolymerisation von  
 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus  
 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituiertem Styrol,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylmethacrylat,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und  
 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylmethacrylat,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf  
 5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-10^\circ\text{C}$ .
4. Formmassen gemäß Anspruch 4, enthaltend als Kautschuke Dienkautschuke, Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.
5. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Komponente D in einer synergistisch wirkenden Menge aus einer Monophosphorverbindung D.1) und einer oligomeren Phosphorverbindung D.2).
6. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D) eine Mischung aus 12 bis 40 Gew.-% D.1) und 60 bis 88 Gew.-% D.2).
7. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D.1) Triphenylphosphat.
8. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D.2) ein oligomeres Phosphat, bei dem  $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  Phenylgruppen und  $X$  eine Phenylengruppe darstellt.
9. Flammwidrige thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 enthaltend Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, Füll- und Verstärkungsmittel, Nukleiermittel und Antistatika.
10. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen d s br vets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 640 655 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94112738.3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 69/00, C08K 5/51,**  
**/(C08L69/00,25:02,51:04,27:12,**  
**85:02)**

(22) Anmeldetag: **16.08.94**

(30) Priorität: **26.08.93 DE 4328656**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.03.95 Patentblatt 95/09**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT NL**

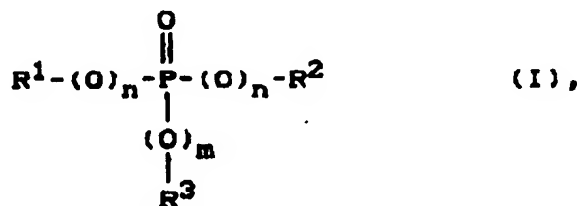
(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
 Recherchenberichts: **24.05.95 Patentblatt 95/21**

(71) Anmelder: **BAYER AG**  
**D-51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder: **Eckel, Thomas, Dr.**  
**Pfauenstrasse 51**  
**D-41540 Dormagen (DE)**  
 Erfinder: **Wittmann, Dieter, Dr.**  
**Wolfskaul 4**  
**D-51061 Köln (DE)**  
 Erfinder: **Öller, Manfred, Dr.**  
**Ringofenweg 60**  
**D-47809 Krefeld (DE)**  
 Erfinder: **Alberts, Heinrich, Dr.**  
**Schulstrasse 1a**  
**D-51519 Odenthal (DE)**

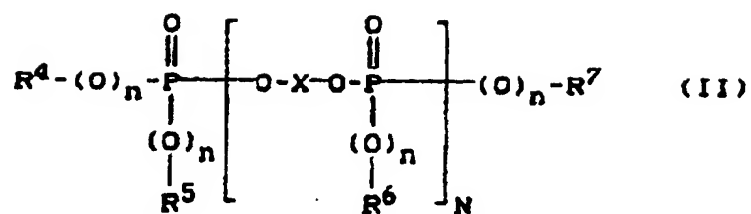
(54) **Flammwidrige, spannungsrisssbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen.**

- (57) Flammwidrig, thermoplastische Formmassen enthaltend
- A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,
  - B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats
  - C) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Propfpolymerisats,
  - D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus
    - D.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



D.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf D), einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)

EP 0 640 655 A3



E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000  $\mu\text{m}$ , einer Dichte von 1,2 bis 2,3  $\text{g}/\text{m}^3$  und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.





